

- PYRIDINE
- PIPERIDINE

KKB
KC
FF 21/04
MAE
P

SKRIPSI

MUMUN MAEMUNAH

**PERBANDINGAN HASIL SINTETIS
ASAM *p*-METOKSI SINAMAT MELALUI REAKSI
KNOEVENAGEL DENGAN KATALIS PIRIDINA
DAN KATALIS PIRIDINA-PIPERIDINA**



MILIK
PERPUSTAKAAN
UNIVERSITAS AIRLANGGA
SURABAYA

**FAKULTAS FARMASI UNIVERSITAS AIRLANGGA
BAGIAN KIMIA FARMASI
SURABAYA
2003**

Lembar Pengesahan

**PERBANDINGAN HASIL SINTETIS
ASAM *P*-METOKSI SINAMAT MELALUI REAKSI
KNOEVENAGEL DENGAN KATALIS PIRIDINA
DAN KATALIS PIRIDINA-PIPERIDINA**

SKRIPSI

**Dibuat Untuk Memenuhi Syarat
Mencapai Gelar Sarjana Farmasi pada Fakultas Farmasi
Universitas Airlangga
2003**

Oleh:

**MUMUN MAEMUNAH
059912154**



**SKRIPSI TELAH DISETUJUI
Oleh**

Pembimbing Utama

A handwritten signature in black ink, appearing to be "Heru Wibowo".

**Drs. Heru Wibowo, MS
NIP.130809083**

Pembimbing Serta

A handwritten signature in black ink, appearing to be "Sugana".

**Dra. Sugana, MSi
NIP. 132066224**

RINGKASAN

Asam *p*-metoksi sinamat merupakan salah satu bahan awal untuk mensintesis senyawa aktif sediaan tabir surya. Sintesis asam *p*-metoksi sinamat dapat dilakukan melalui reaksi Perkin atau reaksi Knoevenagel. Hasil penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa reaksi Knoevenagel menghasilkan asam *p*-metoksi sinamat yang lebih banyak dibandingkan dengan reaksi Perkin. Pada reaksi Knoevenagel digunakan katalis basa lemah. Katalis yang dapat digunakan antara lain piridina, campuran piridina-piperidina, atau amonia.

Pada penelitian ini, sintesis asam *p*-metoksi sinamat melalui reaksi Knoevenagel dengan katalis piridina dan campuran piridina-piperidina dengan perbandingan 5:3 bertujuan untuk menentukan katalis yang lebih baik di antara kedua katalis tersebut. Asam *p*-metoksi sinamat disintesis dari bahan awal asam malonat dan *p*-metoksi benzaldehida.

Sintesis asam *p*-metoksi sinamat dilakukan dengan pemanasan asam malonat dan *p*-metoksi benzaldehida beserta pelarut dan katalis selama 5 jam pada suhu 120-130°C. Sintesis menghasilkan kristal berwarna putih, berbentuk jarum dengan titik lebur 168 °C.

Identifikasi kristal hasil sintesis menggunakan uji kromatografi lapis tipis, spektrofotometri UV-Vis, Spektrofotometri Infra Merah, Spektrometri Resonansi Magnetik Inti Proton, dan Spektrometri Massa.

Uji kromatografi lapis tipis dilakukan untuk mengetahui kemurnian senyawa hasil sintesis. Hasil uji Kromatografi lapis tipis dengan tiga eluen menunjukkan adanya satu noda yang berarti hasil sintesis murni secara kromatografi.

Identifikasi dengan Spektrofotometer UV-Vis untuk mengetahui pola spektrum dan panjang gelombang maksimum senyawa hasil sintesis. Identifikasi dengan Spektrofotometer UV-Vis menggunakan pelarut etanol 96% menghasilkan spektrum yang menunjukkan puncak serapan pada panjang gelombang 210 nm, 222 nm, dan 288 nm.

Hasil identifikasi asam *p*-metoksi sinamat dengan Spektrofotometri Infra Merah menunjukkan adanya gugus-gugus fungsi spesifik. Serapan gugus karboksilat (COOH) pada bilangan gelombang 2939,78; 2843,33; dan 2561,70 cm^{-1} . Serapan gugus karbonil (C=O) asam karboksilat pada bilangan gelombang 1685,94 cm^{-1} . Ikatan rangkap karbon (C=C) memberikan serapan pada bilangan gelombang 1624,21 cm^{-1} . Adanya senyawa dengan cincin aromatis ditunjukkan serapan pada bilangan gelombang 1172,83 cm^{-1} (C-H tekuk pada bidang) dengan puncak tajam, 2939,78 cm^{-1} (C-H ulur), dan 1599,13 cm^{-1} (C=C ulur pada cincin) dengan puncak tajam. Cincin aromatis yang tersubstitusi para ditunjukkan serapan pada bilangan gelombang 827,54 cm^{-1} . Bilangan gelombang 1255,77 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus eter (C-O) yang terikat pada cincin aromatis. Dari spektrum infra merah dapat diidentifikasi bahwa senyawa hasil sintesis adalah senyawa asam karboksilat yang mempunyai cincin aromatis yang tersubstitusi para pada posisi para.

Identifikasi dengan spektrometer Resonansi Magnetik inti Proton menghasilkan puncak-puncak spesifik yang menggambarkan jumlah dan posisi atom H pada asam *p*-metoksi sinamat hasil sintesis. Spektrum menunjukkan

adanya satu puncak singlet dan empat puncak doublet. Puncak doublet adalah serapan dari atom H yang terikat pada karbon ikatan rangkap (C=C) dan karbon pada cincin benzena. Puncak absorpsi pada pergeseran kimia δ 6,960-6,864 ppm dan 7,659-7,825 ppm menunjukkan adanya atom H dari cincin benzena, δ 6,222-6,400 ppm dan 7,457-7,552 ppm atom H pada ikatan rangkap C=C, δ 3,844 ppm menunjukkan atom H pada gugus metoksi.

Untuk memperkuat identifikasi senyawa hasil sintesis, maka dilakukan identifikasi dengan spektrometer massa. Identifikasi ini berguna untuk mengetahui massa molekul relatif asam *p*-metoksi sinamat hasil sintesis. Pada spektrum spektrometer massa muncul puncak molekul induk pada daerah $m/z = 178$ yang menunjukkan massa molekul relatif senyawa hasil sintesis. Massa molekul relatif asam *p*-metoksi sinamat secara teoritis = 178,19.

Asam *p*-metoksi sinamat yang dihasilkan melalui reaksi Knoevenagel dengan katalis piridina sebanyak 21,34% terhadap hasil teoritis sedangkan dengan katalis campuran piridina-piperidina dengan perbandingan 5:3 dihasilkan kristal sebanyak 39,43%. Hasil sintesis menunjukkan bahwa katalis campuran piridina-piperidina 5:3 memberikan persentase hasil yang lebih banyak dibandingkan dengan katalis piridina.

ABSTRACT

The aim of this research is to determine the best catalyst between pyridine and pyridine-piperidine 5:3 in synthesis of *p*-methoxy cinnamic acid by Knoevenagel reaction. The basicity of pyridine and pyridine-piperidine mixture influence the presentage of *p*-methoxy cinnamic acid. Piperidine is a stronger base than pyridine. The basicity depends on pK_b and the reactivity of unshared electron pair. Piperidine pK_b is 2,88. Pyridine pK_b is 8,75. In pyridine, nitrogen's electron unshared pair in sp^2 orbital intrinsically is lower base than unshared electron pair of pyridine which is in sp^3 orbital. The mixed pyridine-piperidine is stronger base than pyridine. The raw materials for the reaction are malonic acid and *p*-methoxy benzaldehyde. The media and catalyst is pyridine, the other is pyridine-piperidine in 5:3 proportion. The *p*-methoxy cinnamic acid is white crystal weight 365,1 mg (21,34 %) with pyridine as catalyst, while pyridine-piperidine mixture (5 : 3) gave 674,5 mg (39,43 %). So it can be concluded that the mixed catalyst pyridine-piperidine (5 : 3) gave larger percentage of *p*-methoxy cinnamic acid than pyridine.

Key word : Knoevenagel reaction, pyridine, piperidine, *p*-methoxy cinnamic acid